BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2016
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ hai: **07/01/2016**
(*Hướng dẫn chấm gồm 11 trang*)

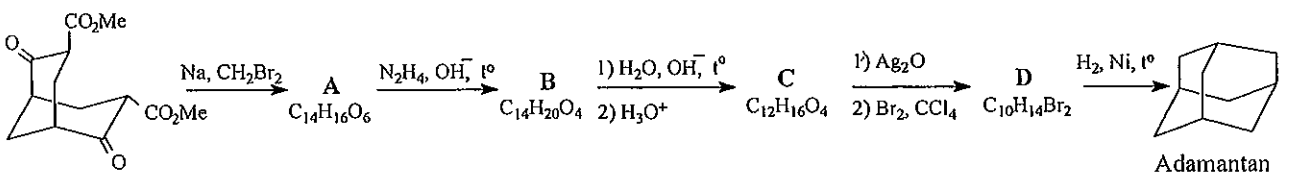
## I. Hướng dẫn chung

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của bài thi và tổng điểm hai bài thi của thí sinh.

## II. Hướng dẫn cụ thể

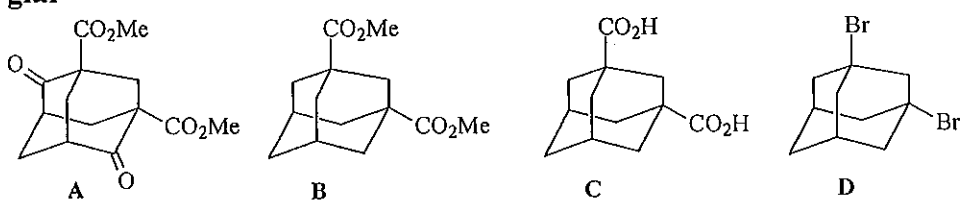
**Câu I** *(3,5 điểm)*

**1.** Adamantan (được đặt theo từ *adamas* trong tiếng Hi Lạp có nghĩa là kim cương) được tổng hợp theo sơ đồ:



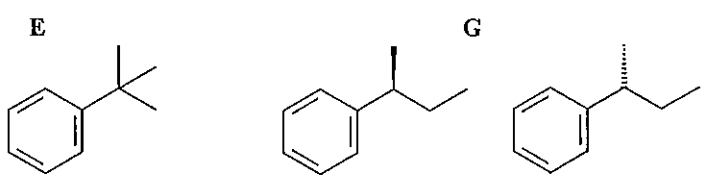

Hãy cho biết cấu trúc của các chất **A**, **B**, **C** và **D**.

**Hướng dẫn giải**



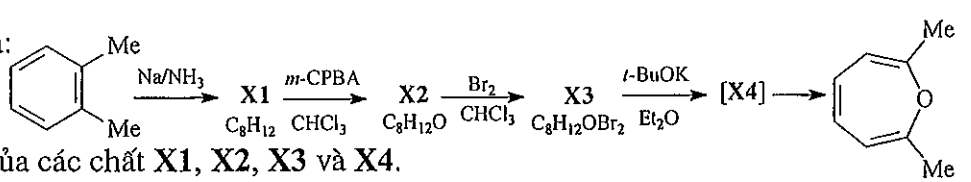

**2.** Chất **E** và **G** có cùng công thức phân tử $C_{10}H_{14}$. Chất **E** không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực, không bị oxi hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm. Chất **G** làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực; khi bị oxi hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm, **G** cho muối của axit benzoic. Viết công thức và gọi tên của các chất **E** và **G**.

**Hướng dẫn giải**



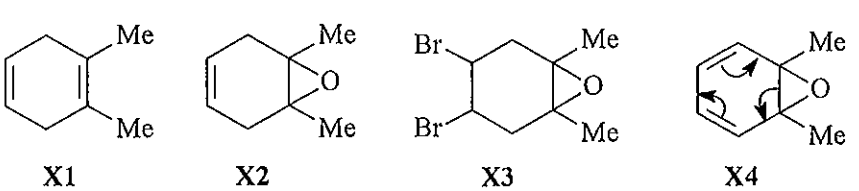

*Tert*-butylbenzen (*S*)-*Sec*-butylbenzen (*R*)-*Sec*-butylbenzen

**3.** Cho sơ đồ chuyển hóa:

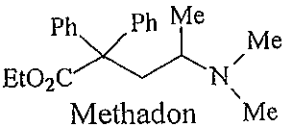



Viết công thức cấu tạo của các chất **X1**, **X2**, **X3** và **X4**.

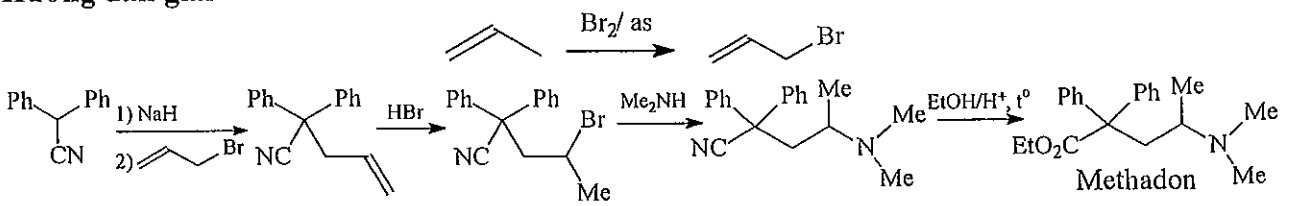
**Hướng dẫn giải**



4. Methadon là chất được dùng làm thuốc cai nghiện ma túy phổ biến hiện nay. Từ $Me_2NH$, $Ph_2CH$-CN, EtOH, $CH_2$=CH-$CH_3$ và các chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ tổng hợp methadon (bỏ qua yếu tố lập thể).

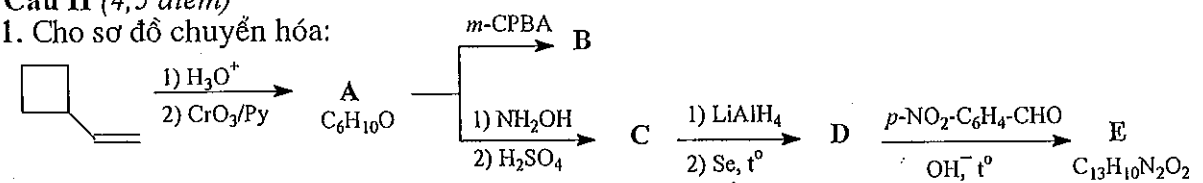



**Hướng dẫn giải**



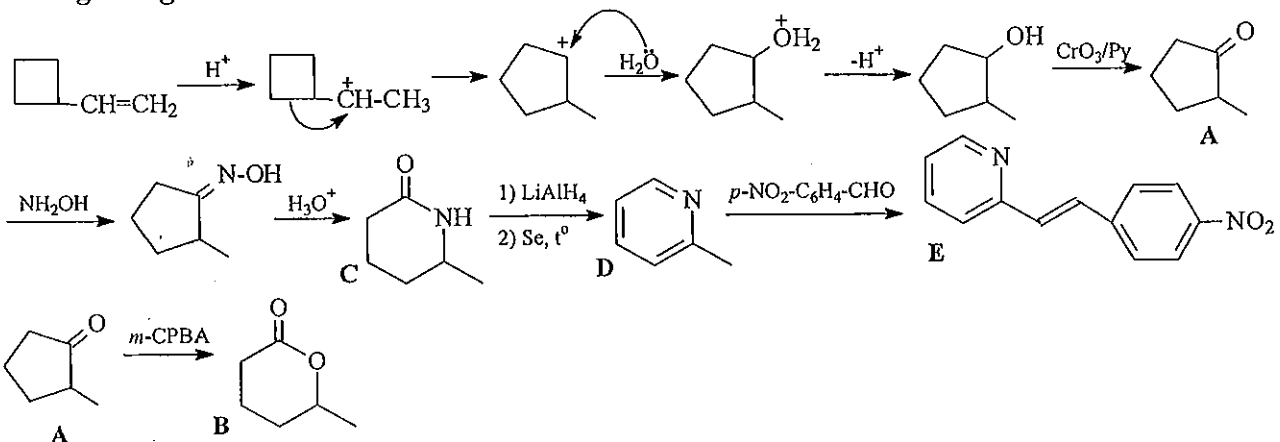

**Câu II** *(4,5 điểm)*

1. Cho sơ đồ chuyển hóa:




Viết công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C**, **D** và **E**. Biết **B** là một $\delta$-lacton.

**Hướng dẫn giải**




Chú ý: Phản ứng chuyển hóa **A** thành **B** là phản ứng chuyển vị Beyer-Villiger ưu tiên chuyển vị gốc bậc ba. Giai đoạn 2 quá trình chuyển hóa **A** thành **C** có giai đoạn chuyển vị Beckmann có thể tạo hai sản phẩm khác nhau, nhờ đó **D** có thể là 2-metylpiriđin hoặc 3-metylpiriđin. Nhưng chỉ có 2-metylpiriđin mới có khả năng ngưng tụ với $p$-$NO_2$-$C_6H_4$-CHO.

**2.** Este có thể bị thủy phân trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

**a)** Viết cơ chế thủy phân etyl axetat trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

**b)** Người ta nghiên cứu động học của phản ứng thủy phân 4-nitrophenyl axetat như sau: Nhỏ một giọt (0,02 mL) dung dịch 4-nitrophenyl axetat nồng độ 0,01 M (loãng, gần như không màu) vào 4 mL dung dịch đệm X (pH = 10, không màu), khuấy đều, thu được dung dịch Y có màu vàng xuất hiện. Chiếu một chùm tia sáng đơn sắc có bước sóng 400 nm qua dung dịch Y đựng trong cuvet có chiều dày 1 cm. Đo độ hấp thụ quang $A$ của dung dịch Y theo thời gian $t$, thu được kết quả như sau:

| $t$(s) | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 | 420 | 600 | 720 | 810 | 900 | 1200 | 5950 | 6000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 0,11 | 0,19 | 0,26 | 0,31 | 0,35 | 0,39 | 0,42 | 0,50 | 0,54 | 0,57 | 0,59 | 0,64 | 0,90 | 0,90 |

Giải thích tại sao dung dịch Y có màu vàng và tính nồng độ ($mol \cdot L^{-1}$) của 4-nitrophenyl axetat trong dung dịch Y tại $t$ = 300 s. Xác định độ hấp thụ quang của dung dịch Y tại $t$ = 1000 s.

**c)** Nếu trong thí nghiệm ở câu (**b**) sử dụng X là dung dịch đệm có pH = 7,65 (không màu) thì sau khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, dung dịch Y có độ hấp thụ quang là bao nhiêu?

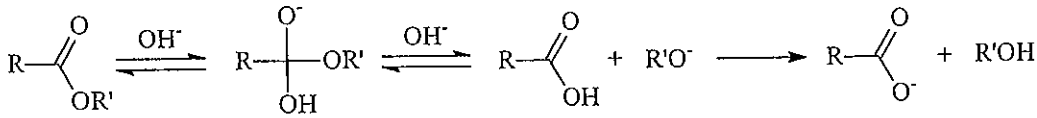
*Cho biết:* Độ hấp thụ quang $A$ của dung dịch loãng phụ thuộc vào nồng độ $C$ ($mol \cdot L^{-1}$) của chất hấp thụ trong dung dịch, chiều dày lớp dung dịch $l$ (cm), hệ số hấp thụ mol $\varepsilon$ ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ và tuân theo định luật Lambert - Beer: $A = \varepsilon lC$; 4-nitrophenyl

axetat hấp thụ quang không đáng kể ở bước sóng 400 nm; dung môi sử dụng trong các thí nghiệm là nước; trong nước, p$K_a$ của 4-nitrophenol là 7,15.

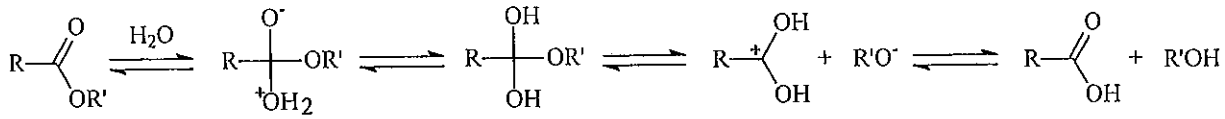
**Hướng dẫn giải**

**a)** Cơ chế thủy phân este của axit cacboxylic trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

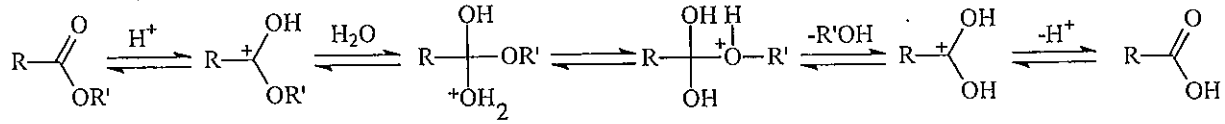
+ Môi trường kiềm (pH > 7):



+ Môi trường trung tính (pH = 7):



+ Môi trường axit (pH < 7):



Với R: -$CH_3$, R' = -$C_2H_5$.

**b)** Do dung dịch 4-nitrophenyl axetat ban đầu loãng, gần như không màu nên màu vàng của dung dịch chắc chắn do sản phẩm của phản ứng thủy phân 4-nitrophenyl axetat trong môi trường kiềm. Do anion axetat không màu nên màu vàng sinh ra do anion 4-nitrophenolat.

Áp dụng định luật Lambert - Beer cho dung dịch loãng: A = εCl, trong đó C là nồng độ (mol·$L^{-1}$), ε là hệ số hấp thụ phân tử, l (cm) là chiều dày cuvet, A là độ hấp thụ quang. Theo giá trị cho trong bảng, ta thấy mật độ quang tăng dần theo thời gian, do đó chất hấp thụ quang trong trường hợp này là anion 4-nitrophenolat.

Nồng độ ban đầu của este trong dung dịch Y là:

$$C^o_{este} = \frac{C^o_1 V_1}{(V_1+V_2)} = \frac{0,01.0,02}{(4+0,02)} \approx \frac{0,01.0,02}{4} = 5.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

Sau 5900 s, mật độ quang không thay đổi, phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn nên:

$$C_{4\text{-nitrophenolat}} = C^o_{este} = 5.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

Từ đó tính được hệ số hấp thụ ε đối với anion 4-nitrophenolat:

$$\varepsilon = \frac{A}{C.l} = \frac{0,90}{5.10^{-5}.1} = 1,8.10^4(L.mol^{-1}.cm^{-1})$$

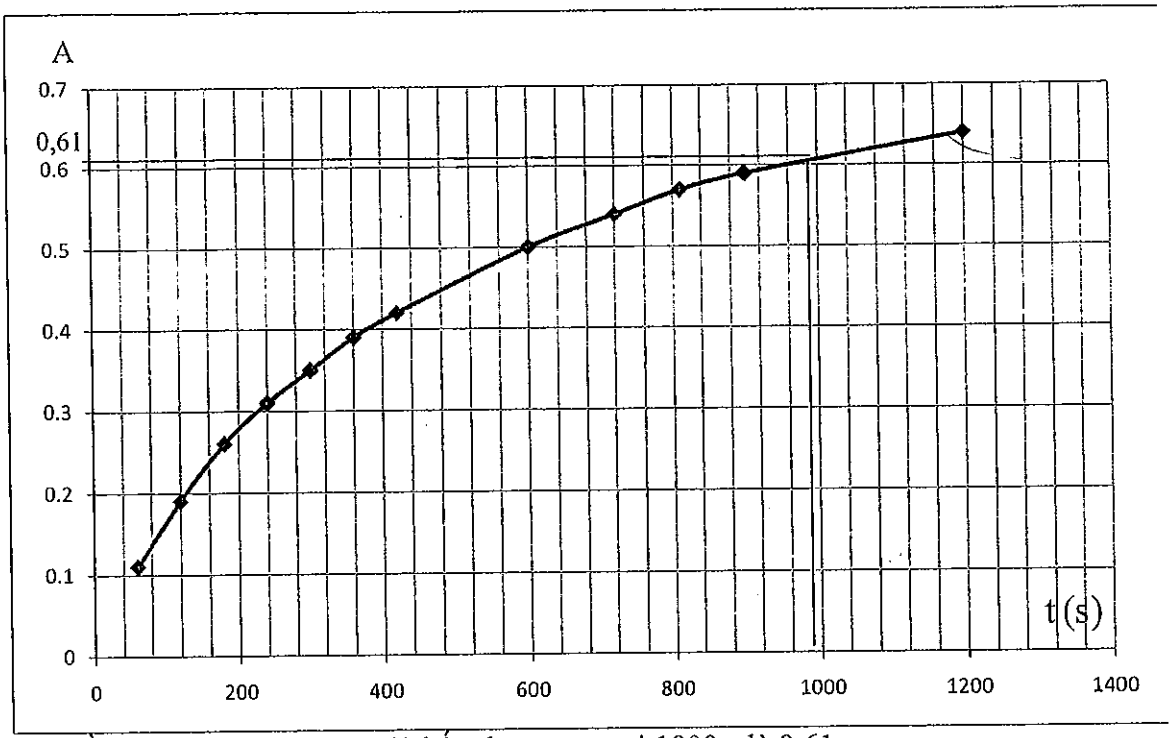
Nồng độ anion 4-nitrophenolat ở thời điểm 300 s là:

$$C^{300s}_{4\text{-nitrophenolat}} = \frac{A^{300s}}{\varepsilon.l} = \frac{0,35}{1,8.10^{-4}.1} = 1,94.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

Vậy nồng độ của 4-nitrophenyl axetat ở thời điểm 300 s là:

$$5.10^{-5} - 1,94.10^{-5} = 3,06.10^{-5}\ (mol.L^{-1})$$

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ hấp thụ quang và thời gian (từ 60-1200s) thủy phân như sau:




- Từ đồ thị, ta xác định được độ hấp thụ quang tại 1000 s là 0,61.
- Ngoài ra có thể xác định độ hấp thụ quang tại thời điểm 1000 s như sau: Theo hình dạng đồ thị (là 1 đường cong) tuy nhiên khoảng từ thời gian 900-1200s sự thay đổi độ hấp thụ quang gần như tuyến tính (ngoại suy từ độ thị trước 900s). Do vậy độ hấp thụ quang của dung dịch ở thời điểm 1000 s được tính gần đúng như sau:

$$A = 0,59 + \frac{0,64-0,59}{1200-900}(1000-900) = 0,6067 \approx 0,61$$

(Chú ý: Học sinh không vẽ đồ thị mà tính vẫn cho điểm).

**c)** Tại thời điểm cân bằng ta có: $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ $K_a$

Trong đó, HA là 4-nitrophenol và $A^-$ là 4-nitrophenolat.

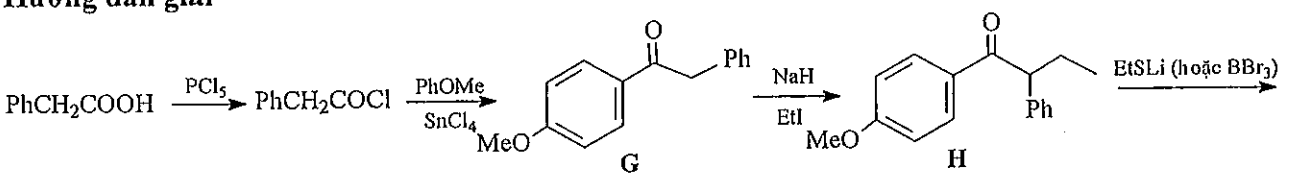
$$C^o_{HA} = [HA] + [A^-] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-]$$

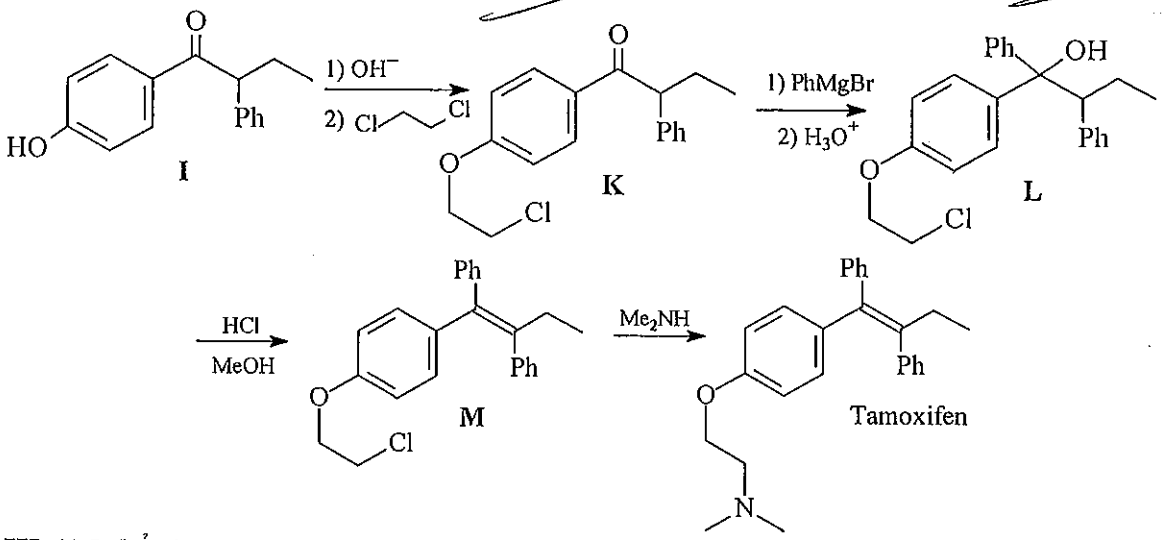
$$\rightarrow [A^-] = \frac{C^o.K_a}{K_a+[H^+]} = \frac{5.10^{-5}.7,08.10^{-8}}{(7,08+2,24).10^{-8}} = 3,8.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

$A = \varepsilon l[A^-] = 1,8.10^4.\ 1.3,8.10^{-5} = 0,684.$

**3.** Tamoxifen được sử dụng để sản xuất thuốc Nolvadex điều trị ung thư vú. Để tổng hợp tamoxifen người ta làm như sau: Cho axit phenylaxetic tương tác với $PCl_5$ rồi phản ứng với metoxibenzen trong sự có mặt của $SnCl_4$, thu được chất **G**. Chất **G** phản ứng với EtI có mặt NaH tạo thành chất **H**. Chất **H** tác dụng với EtSLi (hoặc $BBr_3$), thu được chất **I** ($C_{16}H_{16}O_2$). Sau khi kiềm hóa, cho **I** phản ứng với 1,2-đicloetan, thu được chất **K** ($C_{18}H_{19}O_2Cl$). Chất **K** phản ứng với phenyl magie bromua, sau đó sản phẩm tạo thành được xử lí trong môi trường axit loãng, thu được chất **L** ($C_{24}H_{25}O_2Cl$). Dưới tác dụng của HCl trong metanol, **L** chuyển thành chất **M**. Amin hóa **M** bằng $Me_2NH$, thu được tamoxifen có công thức $C_{26}H_{29}NO$. Xác định công thức cấu tạo của các chất **G, H, I, K, L, M** và tamoxifen.

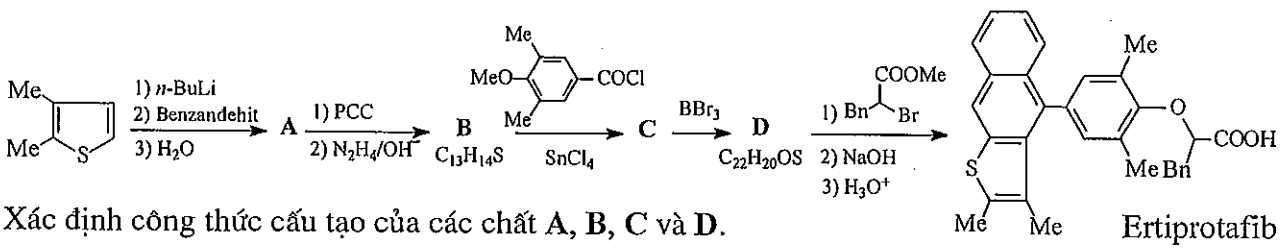
**Hướng dẫn giải**





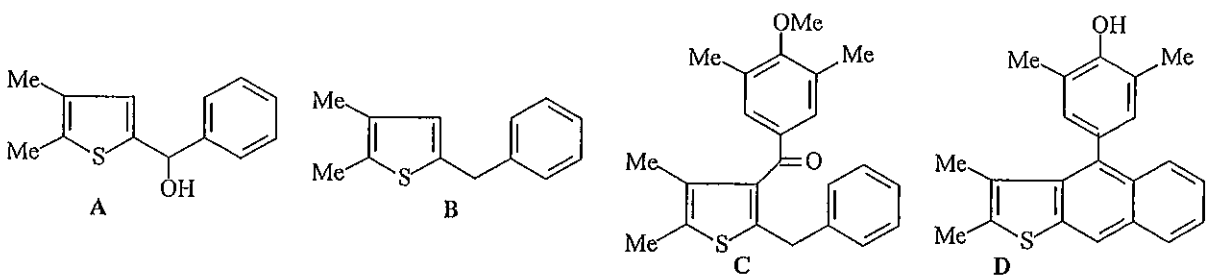

**Câu III** *(4,5 điểm)*

**1.** Ertiprotafib được sử dụng làm thuốc kháng tế bào ung thư. Sơ đồ tổng hợp ertiprotafib như sau:




Xác định công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D**.

**Hướng dẫn giải**




**2.** Chất **E** ($C_{17}H_{29}NO_{11}$) được tách ra từ một loài sao biển. Thủy phân **E** nhờ enzym $\beta$-glicoziđaza, thu được chất **G** ($C_6H_{12}O_5$, thuộc dãy D) và chất **H**. Cho **E** phản ứng với MeI/$Ag_2O$ dư, sau đó sản phẩm được thủy phân trong môi trường axit, thu được axit (2*S*,3*R*)-3-hiđroxi-1-metylpiroliđin-2-cacboxylic, chất **F** ($C_8H_{16}O_5$) và chất **I** ($C_9H_{18}O_5$). Khi oxi hóa **F** và **I** bởi $HNO_3$, thì từ **F** thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2*S*,3*S*)-2,3-đimetoxibutanđioic (-**T**), còn từ **I** tạo thành axit axetic, axit (2*R*,3*R*)-2,3-đimetoxibutanđioic (+**T**) và axit 2,3,4-trimetoxipentanđioic không quang hoạt (chất **K**). Đun nóng **H**, thu được chất **L** ($C_{10}H_{14}N_2O_4$). Biết piroliđin là dị vòng no năm cạnh chứa 1 nguyên tử nitơ.

**a)** Vẽ công thức lập thể của chất **K** và chỉ rõ yếu tố đối xứng trong cấu trúc của **K**.

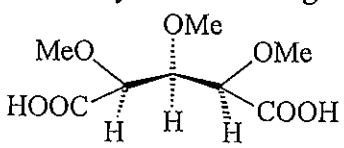
**b)** Vẽ công thức chiếu Fisơ của **F** và **I**, ghi rõ cấu hình tuyệt đối của các nguyên tử cacbon bất đối.

**c)** Xác định cấu trúc của **H**, **L** và cho biết **L** có quang hoạt không?

**d)** Xác định cấu trúc của **E** và vẽ công thức phối cảnh của **E**.

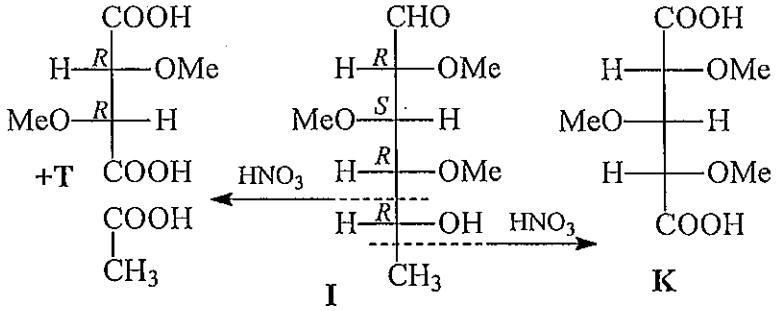
**Hướng dẫn giải**

**a)** Vẽ công thức lập thể của chất **K** và chỉ rõ yếu tố đối xứng trong cấu trúc của **K**.

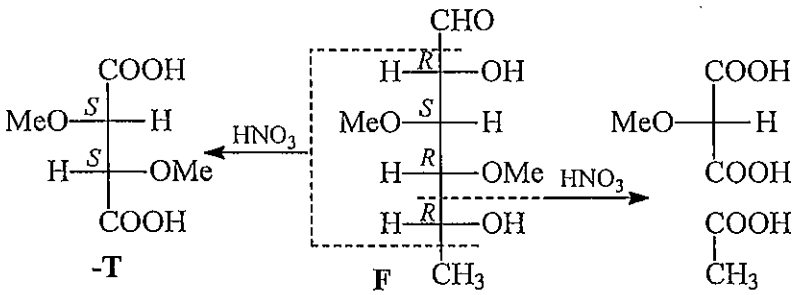



Mặt phẳng đối xứng phân tử (tạo bởi C3, O và H) vuông góc với mặt phẳng giấy.

b) Khi bị oxi hóa bởi $HNO_3$, từ **I** tạo thành axit axetic, axit (2*R*, 3*R*)-2,3-đimetoxibutanđioic và axit 2,3,4-trimetoxipentanđioic không quang hoạt (chất **K**), từ đó suy ra công thức chiếu Fisơ của **I**.



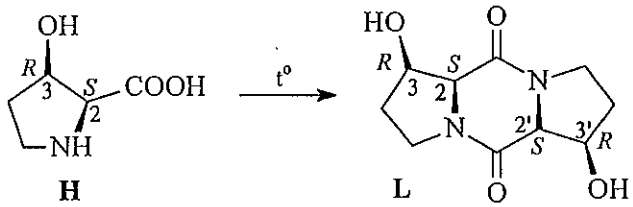

**F** và **I** đều tạo ra từ gốc **G** của **E** nên 4 cacbon bất đối ở **F** có cấu hình như ở **I** vì vậy ta chỉ cần xác định vị trí của hai nhóm OH trong **F**. Do khi bị oxi hóa bởi $HNO_3$, từ **F** thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2*S*, 3*S*)-2,3-đimetoxibutanđioic (**-T**) nên 1 nhóm OH phải gắn với C5 cạnh nhóm $CH_3$ và 1 nhóm OH gắn với C2.




c) Xác định **H** và **L** và cho biết **L** có quang hoạt không?

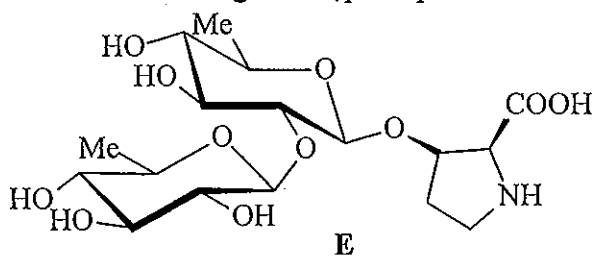
Thủy phân **E** ($C_{17}H_{29}O_{11}N$) nhờ enzym $\beta$-glycozidaza, thu được chất **G** ($C_6H_{12}O_5$) và chất **H**. Đun nóng **H**, thu được chất **L** ($C_{10}H_{14}N_2O_4$). Do vậy **E** gồm 2 gốc **G** và 1 gốc **H** có 5 cacbon.

Cho **E** phản ứng với MeI/$Ag_2O$ dư rồi thủy phân sản phẩm trong môi trường axit thu được axit (2*S*, 3*R*)-3-hiđroxi-1-metylpiroliđin-2-cacboxylic do đó **H** là axit (2*S*, 3*R*)-3-hiđroxipiroliđin-2-cacboxylic.

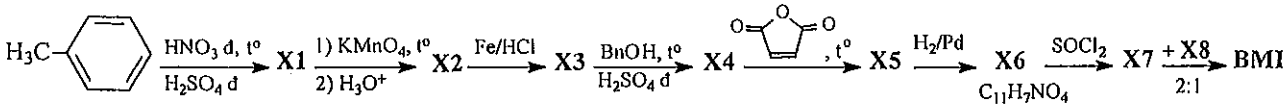


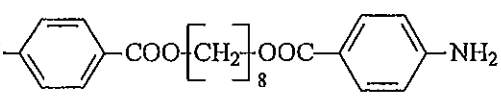

**L** quang hoạt vì C2 và C2' đều có cấu hình *S* và C3, C3' đều có cấu hình *R* như ở **H**. Nếu chúng có cấu hình ngược nhau thì phân tử có tâm đối xứng và sẽ không quang hoạt.

d) Thủy phân **E** nhờ enzym $\beta$-glicoziđaza thu được chất **G** chứng tỏ hai liên kết glicozit đều ở dạng $\beta$. Cùng với dữ liệu về **F** và **I** ta có công thức lập thể phối cảnh của **E**.




**3.** Bismaleimit tinh thể lỏng (**BMI**) được sử dụng trong công nghệ điện tử, hàng không vũ trụ,... Một loại **BMI** được tổng hợp theo sơ đồ sau:

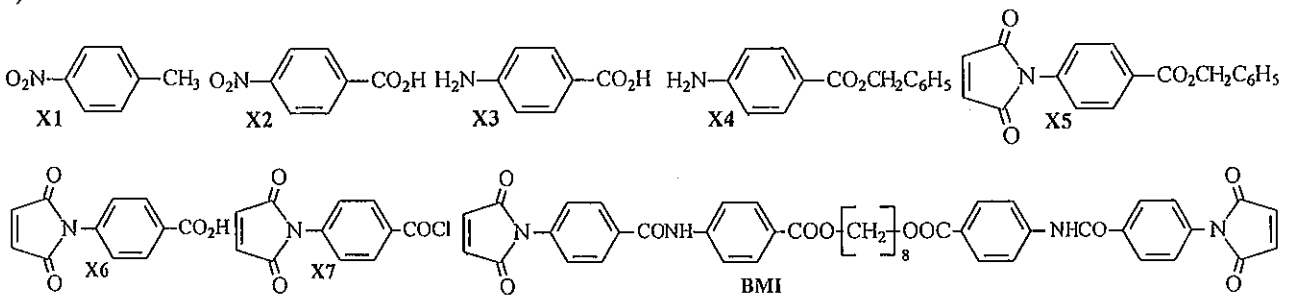



Biết X8 là 

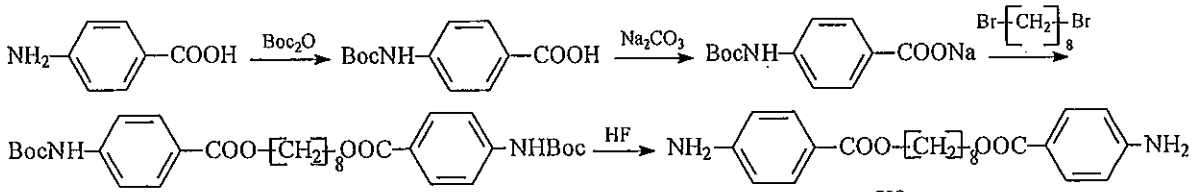
a) Xác định công thức cấu tạo của các chất **X1, X2, X3, X4, X5, X6, X7** và **BMI**.
b) Viết sơ đồ tổng hợp chất **X8** từ **X3**, octametylen đibromua và các chất cần thiết khác.

**Hướng dẫn giải**

**a)**



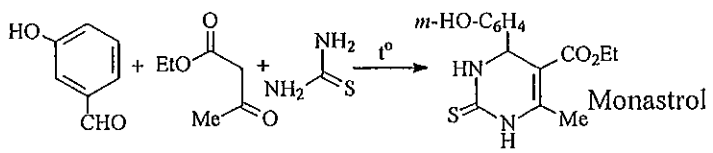

**b)**



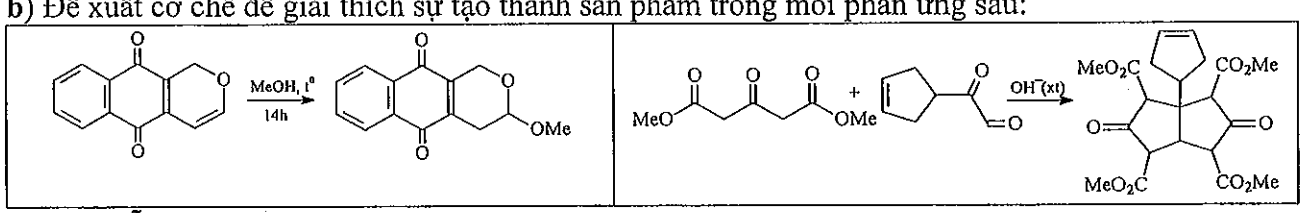

**Boc:** $(CH_3)_3C$-O-CO-

**Câu IV** *(3,5 điểm)*

**1. a)** Monastrol được dùng làm thuốc ức chế sự phân bào của các tế bào ung thư. Trong công nghiệp, monastrol được tổng hợp bằng cách sử dụng phản ứng đa tác nhân theo sơ đồ hình trên. Hãy đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng.

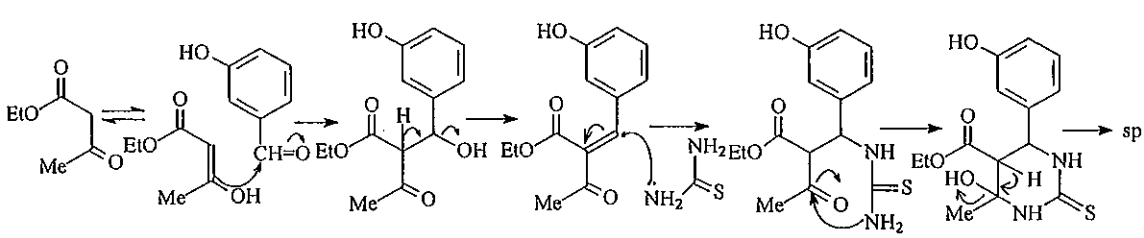



**b)** Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm trong mỗi phản ứng sau:

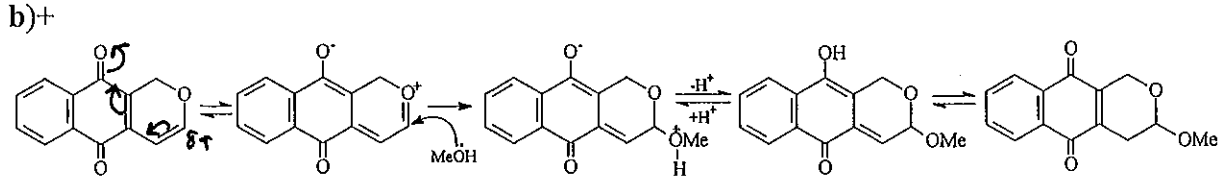



**Hướng dẫn giải**

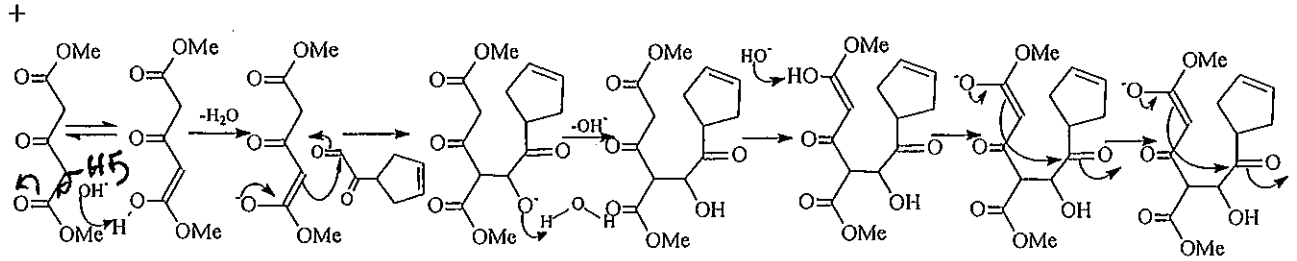
**a)**

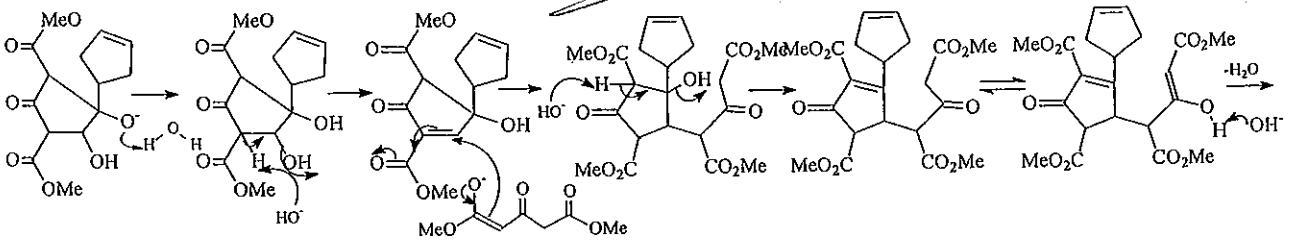


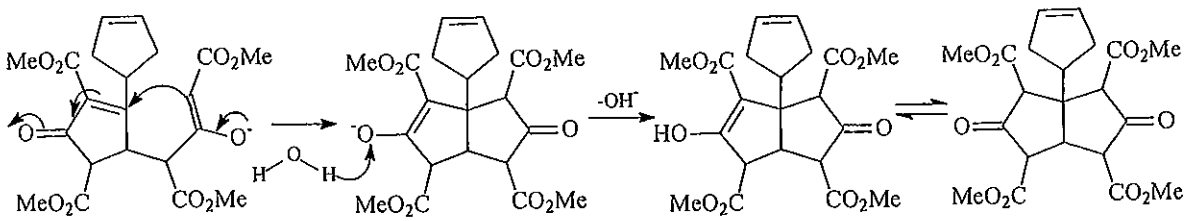

**b)+**



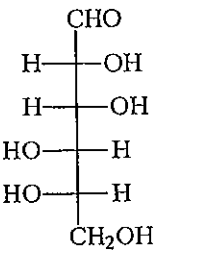

**+**







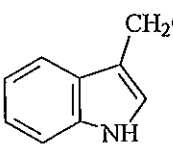
**2.** Phosphoramidon (chất **H**) là chất ức chế enzym thermolysin, một enzym thuộc nhóm proteaza. Chất **H** là một muối đinatri có công thức $C_{23}H_{32}N_3Na_2PO_{10}$. Tiến hành phân cắt chất **H**, thu được đipeptit leuxyltryptophan (chất **I**), L-rhamanozơ (chất **K**) và muối $NaH_2PO_4$. Đầu N của đipeptit **I** được nối với phân đoạn photphat bằng liên kết N-P. Nhóm photphat liên kết với đơn vị **K** qua liên kết este. Metyl hóa hoàn toàn **H** rồi thủy phân sản phẩm, thu được 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-rhamanozơ và các sản phẩm khác không phải là gluxit. Oxi hóa **K** bằng axit nitric loãng, thu được axit monocacboxylic $C_6H_{12}O_6$ có mạch cacbon không phân nhánh. Đơn vị **K** trong phosphoramidon chứa các nguyên tử C2, C3, C4, C5 có cấu hình tuyệt đối giống như các vị trí cacbon tương ứng trong L-mannozơ và có cấu hình C1 là 1*R*. Viết công thức chiếu Fisơ của **K** và cấu trúc của phosphoramidon. Cho biết công thức của một số chất như sau:



L-Mannozơ

$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$

Leuxin



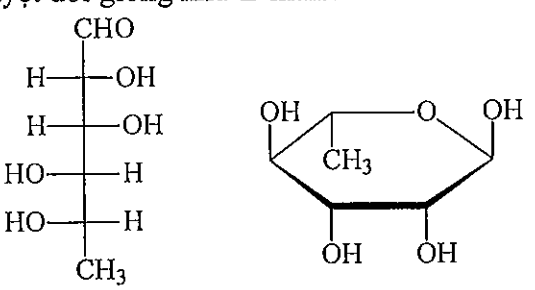
Tryptophan

**Hướng dẫn giải**

Số nguyên tử cacbon trong L-rhamanozơ = 23 - 11 (tryptophan) - 6 (leuxin) = 6.

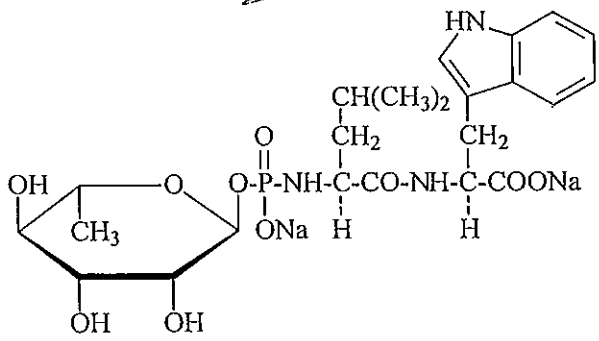
- Số nguyên tử oxi trong L-rhamanozơ = 10 - 2 (tryptophan) - 1 (leuxin) - 2 (photphat) = 5.
- Số nguyên tử nitơ trong L-rhamanozơ = 3 - 2 (tryptophan) - 1 (leuxin) = 0.

Do oxi hóa L-rhamanozơ bằng axit nitric loãng, thu được một axit monocacboxylic $C_6H_{12}O_6$ nên công thức phân tử của L-rhamanozơ là $C_6H_{12}O_5$ và là một hexozơ. Khi metyl hóa hoàn toàn **H** rồi thủy phân hoàn toàn sản phẩm, thu được 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-rhamanozơ nên **H** không tạo ra sản phẩm metyl hóa ở C6 hay nói cách khác C6 là nhóm $-CH_3$ chứ không phải nhóm $-CH_2OH$ như các monosaccarit thông thường. Khi thủy phân hoàn toàn sản phẩm metyl hóa **H**, thu được 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-rhamanozơ nên L-rhamanozơ tồn tại ở dạng vòng piranozơ (vắng nhóm $-OCH_3$ ở vị trí C5 trong sản phẩm metyl hóa). Cấu hình C1 trong đơn vị L-rhamanozơ là 1*R* chứng tỏ nhóm -OP ở C1 mạch vòng tồn tại dưới dạng $\beta$. Do L-rhamanozơ trong phosphoramidon chứa các nguyên tử cacbon bất đối có cấu hình tuyệt đối giống như L-mannozơ nên cấu trúc của L-rhamanozơ là



L-rhamanozơ (**K**)

Dựa vào thông tin các sản phẩm cắt mạch, xác định được cấu trúc của phosphoramidon (**H**) là:



**Câu V** *(4,0 điểm)*

**1.** Để xác định tích số tan của $Hg_2I_2$, một mẫu $Hg_2I_2$ được điều chế, trong đó iot tồn tại dưới dạng $^{131}I$ phóng xạ. Đếm tốc độ phóng xạ của mẫu $Hg_2I_2$ thì thấy cứ 1 mol nguyên tử iot trong mỗi phút có $5{,}0.10^{11}$ phân rã. Sau đó, lấy một lượng dư $Hg_2I_2$ cho vào nước, khuấy đều đến bão hòa. Lấy ra 150 mL mẫu dung dịch bão hòa đó, đo tốc độ phân rã được 33 phân rã/phút.

**a)** Viết phương trình cân bằng hòa tan của $Hg_2I_2(r)$ trong nước. Tại sao thủy ngân tồn tại ở dạng $Hg_2^{2+}$.

**b)** Dựa vào các dữ kiện đã cho, tính tích số tan của $Hg_2I_2$.

**Hướng dẫn giải**

**a)** $Hg_2I_2(r) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(\text{trong dd}) + 2I^-(dd)$

$Hg_2^{2+}$ ($Z = 80$): $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$, có 1e ở phân lớp 6s. Vì thế còn có xu hướng ghép đôi 2 electron độc thân (ở 6s) này tạo thành ion $Hg_2^{2+}$ có $6s^2$ bão hòa bền vững hơn.

**b)** Số mol I = $33(\text{pr/phút})\dfrac{1\text{mol I}}{5.10^{11}(\text{pr/phút})} = 6{,}6.10^{-11}$ mol

Nồng độ mol của $I^-$: $\dfrac{6{,}6.10^{-11}}{0{,}150\text{l}} = 4{,}4.10^{-10}$ mol/l

Từ phương trình phản ứng: $Hg_2I_2(r) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(dd) + 2I^-(dd)$

| | $Hg_2I_2(r) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(dd) + 2I^-(dd)$ | |
|---|---|---|
| Nồng độ đầu | 0 | 0 |
| Nồng độ cân bằng | $s$ | $2s$ |

$\Rightarrow 2s = 4{,}4.10^{-10}\,mol/l$ và $s = 2{,}2.10^{-10}\,mol/l$

Do đó, $T_{Hg_2I_2} = [Hg_2^{2+}][I^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 = 4(2{,}2.10^{-10})^3 = 4{,}3.10^{-29}$

**2.** Trong các dạng năng lượng bền vững, hiđro là nguồn năng lượng phong phú và dồi dào. Cách sử dụng hiđro hiệu quả nhất là tạo điện năng từ pin nhiên liệu. Xét một pin nhiên liệu được tạo ra từ hai điện cực $2H^+(aq)/H_2(k)$ và $O_2(k)$, $H^+(aq)/H_2O(l)$ với các giá trị thế điện cực chuẩn (tại $p = 1$ atm, $T = 298$ K) tương ứng là 0,00 V và 1,23 V.

**a)** Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực (anot và catot) và phản ứng tổng quát xảy ra khi pin hoạt động (các hệ số tối giản). Tính $E^o_{pin}$.

**b)** Thế điện cực của pin phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ, áp suất và nhiệt độ. Trong khoảng nhiệt độ hẹp, biến thiên thế điện cực chuẩn của pin có thể biểu diễn bằng hệ thức: $nF\dfrac{\Delta E^o}{\Delta T} = \Delta S^o$ (1)

Bằng các kiến thức nhiệt động học đã biết, chứng minh hệ thức (1).

**c)** Cho pin nhiên liệu đề cập ở phần đầu với nồng độ và áp suất ban đầu của các chất như sau: $[H^+]$ (ở mỗi điện cực) = 1 M; $p(H_2) = 0{,}95$ atm; $p(O_2) = 1{,}1$ atm. Tính $E_{pin}$ khi pin hoạt động ở 40°C. Cho biết entropi ($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$) của $H_2(k)$, $O_2(k)$ và $H_2O(l)$ lần lượt là: 130,7; 205,2; 70,0.

**d)** Tính công có ích cực đại (kJ) sinh ra bởi pin trên, biết trong quá trình hoạt động pin trên đã sinh ra 4 mol $H_2O$.

Cho: R = 8,314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; T(K) = t(°C) + 273; F = 96500 $C\cdot mol^{-1}$.

**Hướng dẫn giải**

**a)** Các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực (anot và catot) và phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin:

Anot: $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e$

Catot: $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$

Phản ứng tổng cộng : $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

Tính $E^0_{pin}$ : $E^0_{pin} = E_{(+)} + E_{(-)} = 1,23 - 0,00 = 1,23V$

**b)** Chứng minh phương trình 2

Xét tại nhiệt độ $T_1$: $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T_1\Delta S^0_{298} = -nFE^0_1$ (*)

Xét tại nhiệt độ $T_2$: $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T_2\Delta S^0_{298} = -nFE^0_2$ (**)

Trong đó: $E^0_1$ và $E^0_2$ là thế chuẩn của pin ở các nhiệt độ $T_1$ và $T_2$ tương ứng. Do nhiệt độ biến thiên trong khoảng hẹp, nên có thể coi entanpi và entropi không phụ thuộc nhiệt độ. Lấy (*) trừ đi (**) thu được: $T_2\Delta S^0_{298} - T_1\Delta S^0_{298} = nF(E^0_2 - E^0_1)$

Từ đó ta thu được phương trình (1) cần chứng minh: $nF\dfrac{\Delta E}{\Delta T} = \Delta S_{pu}$

**c)** Pin hoạt động tại 40°C nên phải tính lại $E^0_{pin}$ tại nhiệt độ này.

Trước tiên, tính biến thiên entropi của phản ứng: $2H_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2H_2O(l)$

$2S^0(H_2O) - 2S^0(H_2) - S^0(O_2) = 2.70,0 - 2.130,7 - 205,2 = -326,6\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

Sử dụng công thức: $nF\dfrac{\Delta E}{\Delta T} = \Delta S_{pu}$ (2)

$$E^0_{pin} = nF\frac{\Delta E}{\Delta T} = \Delta S^0_{pu}\frac{\Delta T}{nF} = 326,6\frac{(313-298)}{4.96500} = -0,0127(V)$$

Mặt khác: $E^0_{pin} = E^0_{313} - E^0_{298} = E^0_{313} - 1,23 = -0,0127(V)$

Vậy $E^0_{313} = 1,2173$ (V)

Áp dụng phương trình Nernst đối với phản ứng xảy ra trong pin

$$E_{313} = E^0_{313} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{p^2_{H_2}}{p_{O_2}} = 1,2173 + \frac{8,314.313}{4.96500}\ln\frac{0,95^2}{1,1} = 1,2160\ (V)$$

**d)** Năng lượng do pin sinh ra được tính bằng công thức:

$$\Delta G = -nFE_{pin} = -4.96500.1,2160 = -469.376\ (J/mol)$$

$\Delta G$ tính được tương ứng với phản ứng sinh ra 2 mol $H_2O$, vì thế khi pin sinh ra 4 mol nước tương ứng với năng lượng (hay lượng công cực đại pin có thể sinh ra):

$$\Delta G = -2.469376 = -938752\ (J)$$

**3.** Vàng thường có trong các loại đá, được tách bằng cách cho đá nghiền tác dụng với dung dịch NaCN có sục không khí. Trong quá trình này, vàng chuyển thành $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước (Phản ứng 1). Khi đạt đến cân bằng, phần dung dịch được lấy ra, vàng được thu hồi bằng cách cho phức vàng tác dụng với kẽm và kẽm được chuyển thành $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (Phản ứng 2).

**a)** Viết và cân bằng phương trình ion của các phản ứng (1) và (2).

**b)** Vàng trong tự nhiên thường ở dạng hợp kim với bạc. Bạc cũng bị oxi hóa bởi dung dịch NaCN có sục không khí tạo thành $[Ag(CN)_2]^-$. Dung dịch có thể tích 500 lít chứa $[Au(CN)_2]^-$ 0,01 M và $[Ag(CN)_2]^-$ 0,003 M được cho bay hơi đến khi chỉ còn 1/3 thể tích ban đầu và được xử lí bằng 39,65 g Zn. Hãy tính nồng độ $[Au(CN)_2]^-$ và $[Ag(CN)_2]^-$ sau khi phản ứng xảy ra hoàn hoàn.

**c)** $[Au(CN)_2]^-$ là một phức bền trong một số điều kiện nhất định. Nồng độ của NaCN là bao nhiêu để giữ được 99% theo số mol của vàng trong dung dịch ở dạng phức xianua.

Cho: Zn = 65; $[Au(CN)_2]^-$ có $K_f = 4.10^{28}$;

$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4CN^-$ $E^o = -1,26$ V;

$[Au(CN)_2]^- + e \rightarrow Au + 2CN^-$ $E^o = -0,60$ V;

$[Ag(CN)_2]^- + e \rightarrow Ag + 2CN^-$ $E^o = -0,31$ V.

**Hướng dẫn giải**

**a)** $4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$ (1)

$Zn + 2[Au(CN)_2]^- \rightarrow 2Au + [Zn(CN)_4]^{2-}$ (2)

**b)** $E^0_{Ag/Zn} = -0,31 - (-1,26) = 0,95$ V; $E^0_{Au/Zn} = -0,6 - (-1,26) = 0,66$ V

Vì $E^0_{Ag/Zn} > E^0_{Au/Zn}$ nên $Ag^+$ sẽ bị khử trước

Trong 500 lit dung dịch có : 500.0,003 = 1,5 mol $Ag^+$

500.0,010 = 5 mol $Au^+$

Số mol Zn = 39,65 : 65 = 0,61 mol; Cứ 1 mol Zn sẽ khử được 2 mol $Ag^+$ hoặc $Au^+$

0,61 mol Zn sẽ khử được 2.0,61 = 1,22 mol $[Ag(CN)_2]^-$

Do đó: $[Ag(CN)_2]^-$ còn dư là 1,5 - 1,22 = 0,28 mol và $[Au(CN)_2]^-$ không bị khử.

Nồng độ của $[Au(CN)_2]^-$ là 5x1/(500/3) = 0,03M

Nồng độ của $[Ag(CN)_2]^-$ là 5x1/(500/3) = 0,28x(1/(500)/3) = 0,84/500 = 1,62x $10^{-3}$M

**c)** Xác định nồng độ của NaCN

$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$; $K_f \dfrac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2}$ theo bài ta có $\dfrac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+]+[Au(CN)_2^-]} = \dfrac{99}{100}$

$\Rightarrow 100[Au(CN)^-_2] = 99[Au^+] + 99[Au(CN)^-_2]$

Thay biểu thức $K_f$, ta có

$K_f = 4.10^{28} = \dfrac{99}{[CN^-]^2} \Rightarrow [CN^-] = [\dfrac{99}{4.10^{28}}]^{1/2} = 5.10^{-14} M$

---------- HẾT ----------